

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: FUKUOKA, Hirofumi et al. Conf.:
Appl. No.: New Group:
Filed: November 26, 2003 Examiner:
For: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY
BATTERY NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL,
MAKING METHOD, AND LITHIUM ION
SECONDARY BATTERY

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

November 26, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

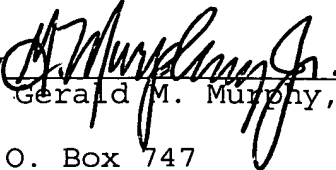
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-342624	November 26, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

GMM/cqc
0171-1042P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

BS/B 703-205-8000

0171-1042P

Fukuoka et al.

1071

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月26日

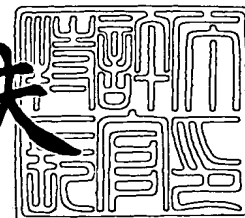
出願番号
Application Number: 特願2002-342624
[ST. 10/C]: [JP 2002-342624]

出願人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社

2003年 8月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3068952



【書類名】 特許願

【整理番号】 14516

【提出日】 平成14年11月26日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01M 4/36

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内

【氏名】 福岡 宏文

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内

【氏名】 荒又 幹夫

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内

【氏名】 宮脇 悟

【発明者】

【住所又は居所】 福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業株式会社 武生工場内

【氏名】 上野 進

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内

【氏名】 初井 一磨

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社



【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池負極材及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料を有機珪素系表面処理剤で処理した処理物を含む負極活物質材料の表面を導電性皮膜で被覆したことを特徴とする非水電解質二次電池負極材。

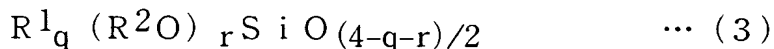
【請求項 2】 リチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料が、珪素、珪素と二酸化珪素の複合分散体、一般式 SiO_x ($1.0 \leq x < 1.6$) で表される酸化珪素、又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池負極材。

【請求項 3】 有機珪素系表面処理剤が、シランカップリング剤、その（部分）加水分解縮合物、シリル化剤、シリコーンレジンから選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の非水電解質二次電池負極材。

【請求項 4】 有機珪素系表面処理剤が、下記一般式（1）で示されるシランカップリング剤又はその（部分）加水分解縮合物、下記一般式（2）で示されるシリル化剤、下記一般式（3）で示されるシリコーンレジンから選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 3 記載の非水電解質二次電池負極材。



（但し、R は一価の有機基、Y は加水分解性基又は水酸基、n は 1 ～ 4 の整数、p は 1 ～ 3 の整数、L は 2 ～ 4 の整数、m は 1 ～ 3 の整数である。）



（但し、 R^1 は水素原子又は炭素数が 1 ～ 10 の置換もしくは非置換の一価炭化水素基、 R^2 は水素原子又は炭素数が 1 ～ 6 の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、q, r はそれぞれ $0 \leq q \leq 2.5$ 、 $0.01 \leq r \leq 3$ 、 $0.5 \leq q + r \leq 3$ を満足する 0 又は正数である。）

【請求項 5】 導電性皮膜が炭素皮膜であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の非水電解質二次電池負極材。



【請求項 6】 被覆炭素量が負極活物質材料に対して 5 ～ 70 重量%である請求項 5 記載の非水電解質二次電池負極材。

【請求項 7】 リチウムイオンを吸蔵放出し得る材料を有機珪素系表面処理剤で処理した処理物を含む負極活物質材料を少なくとも有機物ガス又は蒸気を含む雰囲気下、500 ～ 1400℃の温度域で熱処理することを特徴とする非水電解質二次電池負極材の製造方法。

【請求項 8】 有機物ガス又は蒸気が、非酸化性雰囲気下、500 ～ 1400℃の温度域で熱分解して黒鉛を生成するものであることを特徴とする請求項 7 記載の非水電解質二次電池負極材の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の負極材を負極活物質とすることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオン二次電池用負極活物質として用いた際に高い充放電容量及び良好なサイクル特性を有する非水電解質二次電池負極材及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯型の電子機器、通信機器等の著しい発展に伴い、経済性と機器の小型化、軽量化の観点から、高エネルギー密度の二次電池が強く要望されている。従来、この種の二次電池の高容量化策として、例えば、負極材料に V, Si, B, Zr, Sn などの酸化物及びそれらの複合酸化物を用いる方法（特開平 5-174818 号公報、特開平 6-60867 号公報他）、熔融急冷した金属酸化物を負極材として適用する方法（特開平 10-294112 号公報）、負極材料に酸化珪素を用いる方法（特許第 2997741 号公報）、負極材料に $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 及び $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ を用いる方法（特開平 11-102705 号公報）等が知られている。また、負極材に導電性を付与する目的として、SiO を黒鉛とメカニカルアロイング後、炭化処理する方法（特開 2000-243396 号公報）、珪素

粒子表面に化学蒸着法により炭素層を被覆する方法（特開 2000-215887 号公報）、酸化珪素粒子表面に化学蒸着法により炭素層を被覆する方法（特開 2002-42806 号公報）がある。

【0003】

しかしながら、上記従来の方法では、充放電容量が上がり、エネルギー密度が高くなるものの、サイクル性が不十分であったり、市場の要求特性には未だ不十分であったりし、必ずしも満足でき得るものではなく、更なるエネルギー密度の向上が望まれていた。

【0004】

特に、特許第 2997741 号公報では、酸化珪素をリチウムイオン二次電池負極材として用い、高容量の電極を得ているが、本発明者らが見る限りにおいては、未だ初回充放電時における不可逆容量が大きかったり、サイクル性が実用レベルに達していなかったりし、改良する余地がある。また、負極材に導電性を付与した技術についても、特開 2000-243396 号公報では、固体と固体の融着であるため、均一な炭素皮膜が形成されず、導電性が不十分であるといった問題があり、特開 2000-215887 号公報の方法においては、均一な炭素皮膜の形成が可能となるものの、Si を負極材として用いているため、リチウムイオンの吸脱着時の膨張・収縮があまりにも大きすぎて、結果として実用に耐えられず、サイクル性が低下するためにこれを防止するべく充電量の制限を設けなくてはならず、特開 2002-42806 号公報の方法においては、微細な珪素結晶の析出、炭素被覆の構造及び基材との融合が不十分であることより、サイクル性の向上は確認されるも、充放電のサイクル数を重ねると徐々に容量が低下し、一定回数後に急激に低下するという現象があり、二次電池用としてはまだ不十分であるといった問題があった。

【0005】

【特許文献 1】

特開平 5-174818 号公報

【特許文献 2】

特開平 6-60867 号公報

【特許文献3】

特開平10-294112号公報

【特許文献4】

特許第2997741号公報

【特許文献5】

特開平11-102705号公報

【特許文献6】

特開2000-243396号公報

【特許文献7】

特開2000-215887号公報

【特許文献8】

特開2002-42806号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、よりサイクル性の高いリチウムイオン二次電池の負極の製造を可能とする非水電解質二次電池負極材及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため、特に単位体積当りの理論容量の大きなSi、SiとSiO₂の複合分散体及び一般式SiO_x（1.0 ≤ x < 1.6）で表される酸化珪素を母材として種々鋭意検討を行った結果、上記従来技術に比べ、よりサイクル性の高い非水電解質二次電池負極材を見出した。

【0008】

即ち、充放電容量の大きな電極材料の開発は極めて重要であり、各所で研究開発が行われている。このような中で、リチウムイオン二次電池用負極活物質として珪素及び一般式SiO_x（1.0 ≤ x < 1.6）で表される酸化珪素はその容量が大きいということで大きな関心を持たれているが、繰り返し充放電をしたときの劣化が大きい、即ちサイクル性に劣るという問題があった。このサイクル性

を改善する為の手段としては、特開 2000-215887 号公報に記載されている珪素粉末に化学蒸着処理を施す方法によって、従来のものと比較して格段にその性能が向上することが確認されたが、未だ市場の要求特性には至っていないのが実情であった。

【0009】

本発明者らは上記サイクル劣化の原因について調査・検討した結果、サイクル劣化はリチウムイオンを吸蔵・放出した際に負極材の膨張・収縮が起こり、負極材が破壊することによって、電極の導電性が低下することが原因と判明した。そこで、本発明者らは負極材の破壊による導電性の低下を防止すべく検討を行った結果、珪素、珪素と二酸化珪素の複合分散体又は一般式 SiO_x ($1.0 \leq x < 1.6$) で表される酸化珪素を有機珪素系表面処理剤で処理し、更にこの処理物を導電性皮膜で被覆することで、負極材の破壊を防止する強い拘束力と導電性が得られ、結果としてサイクル劣化がないリチウムイオン二次電池が得られることを見出した。

【0010】

従って、本発明は、下記の非水電解質二次電池及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池を提供する。

(1) リチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料を有機珪素系表面処理剤で処理した処理物を含む負極活物質材料の表面を導電性皮膜で被覆したことを特徴とする非水電解質二次電池負極材、

(2) リチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料が、珪素、珪素と二酸化珪素の複合分散体、一般式 SiO_x ($1.0 \leq x < 1.6$) で表される酸化珪素、又はこれらの混合物であることを特徴とする (1) 記載の非水電解質二次電池負極材、

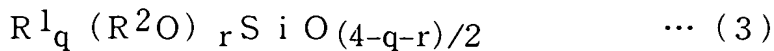
(3) 有機珪素系表面処理剤が、シランカップリング剤、その (部分) 加水分解縮合物、シリル化剤、シリコーンレジンから選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする (1) 又は (2) 記載の非水電解質二次電池負極材、

(4) 有機珪素系表面処理剤が、下記一般式 (1) で示されるシランカップリング剤又はその (部分) 加水分解縮合物、下記一般式 (2) で示されるシリル化剤、下記一般式 (3) で示されるシリコーンレジンから選ばれる 1 種又は 2 種以上

である (3) 記載の非水電解質二次電池負極材、



(但し、Rは一価の有機基、Yは加水分解性基又は水酸基、nは1～4の整数、pは1～3の整数、Lは2～4の整数、mは1～3の整数である。)



(但し、 R^1 は水素原子又は炭素数が1～10の置換もしくは非置換の一価炭化水素基、 R^2 は水素原子又は炭素数が1～6の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、q、rはそれぞれ $0 \leq q \leq 2.5$ 、 $0.01 \leq r \leq 3$ 、 $0.5 \leq q + r \leq 3$ を満足する0又は正数である。)

(5) 導電性皮膜が炭素皮膜であることを特徴とする (1)～(4) のいずれか1項記載の非水電解質二次電池負極材、

(6) 被覆炭素量が負極活物質材料に対して5～70重量%である (5) 記載の非水電解質二次電池負極材、

(7) リチウムイオンを吸蔵放出し得る材料を有機珪素系表面処理剤で処理した処理物を含む負極活物質材料を少なくとも有機物ガス又は蒸気を含む雰囲気下、500～1400℃の温度域で熱処理することを特徴とする非水電解質二次電池負極材の製造方法、

(8) 有機物ガス又は蒸気が、非酸化性雰囲気下、500～1400℃の温度域で熱分解して黒鉛を生成するものであることを特徴とする (7) 記載の非水電解質二次電池負極材の製造方法、

(9) (1)～(6) のいずれか1項記載の負極材を負極活物質とすることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【0011】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明において、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料としては、Si、珪素(Si)と二酸化珪素(SiO_2)との複合分散体、 SiO_x ($1.0 \leq x < 1.6$) といった金属珪素、珪素低級酸化物(いわゆる酸化珪素)等の珪素系物質の他に、下記式

MOa

(式中、MはGe, Sn, Pb, Bi, Sb, Zn, In, Mgから選ばれる少なくとも1種であり、a=0.1~4の正数である。)

で表される珪素を含まない金属酸化物、もしくは、下記式

LiMbOc

(式中、MはGe, Sn, Pb, Bi, Sb, Zn, In, Mg, Siから選ばれる少なくとも1種であり、b=0.1~4の正数、c=0.1~8の正数である。)

で表される(珪素を含んだものであってもよい)リチウム複合酸化物であり、具体的には、GeO, GeO₂, SnO, SnO₂, Sn₂O₃, Bi₂O₃, Bi₂O₅, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, ZnO, In₂O, InO, In₂O₃, MgO, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄, Li₂Si₃O₇, Li₂Si₂O₅, Li₈SiO₆, Li₆Si₂O₇, Li₄Ge₉O₇, Li₄Ge₉O₂, Li₅Ge₈O₁₉, Li₄Ge₅O₁₂, Li₅Ge₂O₇, Li₄GeO₄, Li₂Ge₇O₁₅, Li₂GeO₃, Li₂Ge₄O₉, Li₂SnO₃, Li₈SnO₆, Li₂PbO₃, Li₇SbO₅, LiSbO₃, Li₃SbO₄, Li₃BiO₅, Li₆BiO₆, LiBiO₂, Li₄Bi₆O₁₁, Li₆ZnO₄, Li₄ZnO₃, Li₂ZnO₂, LiInO₂, Li₃InO₃、又はこれらの非量論的化合物等が挙げられるが、特に理論充放電容量の大きなSi(金属珪素)及び酸化珪素を用いた場合に本発明がより効果的である。

【0012】

この場合、Si及び酸化珪素の物性については特に限定されるものではないが、平均粒子径は0.01~50μm、特に0.1~10μmが好ましい。なお、Si(金属珪素)は、例えば平均粒子径1~500nm、好ましくは2~200nm程度の微結晶が結晶性又は非晶質のSiO₂(二酸化珪素)等の珪素系化合物中に分散した構造の平均粒子径0.01~50μm、特に0.1~10μm程度の複合分散体の形態であってよい。平均粒子径が0.01μmより小さいと表面酸化の影響で純度が低下し、リチウムイオン二次電池負極材として用いた場合、充放電容量が低下したり、嵩密度が低下し、単位体積当りの充放電容量が低

下する場合がある。逆に $50\mu\text{m}$ より大きいと化学蒸着処理における黒鉛析出量が減少し、結果としてリチウムイオン二次電池負極材として用いた場合にサイクル性能が低下するおそれがある。

【0013】

なお、平均粒子径は、レーザー光回折法による粒度分布測定における重量平均粒子径で表すことができる。

【0014】

一方、本発明の特徴をなす、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料を処理する有機珪素系表面処理剤の種類は特に限定されるものではないが、一般的にシランカップリング剤、その（部分）加水分解縮合物、シリル化剤、シリコーンレジンから選ばれる 1 種又は 2 種以上が用いられる。なお、（部分）加水分解縮合物とは、シランカップリング剤の部分加水分解縮合物でも全部を加水分解縮合したシランカップリング剤の加水分解縮合物でもよいことを意味する。

【0015】

この場合、シランカップリング剤としては、下記一般式（1）、シリル化剤としては下記一般式（2）で示されるものが挙げられる。



（但し、R は一価の有機基、Y は加水分解性基又は水酸基、n は 1 ～ 4 の整数、p は 1 ～ 3 の整数、L は 2 ～ 4 の整数、m は 1 ～ 3 の整数である。）

【0016】

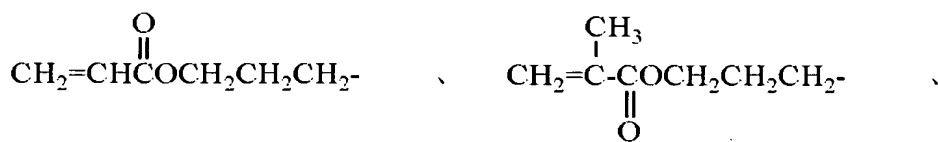
ここで、R としては、炭素数 1 ～ 12、特に 1 ～ 10 のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基などの非置換一価炭化水素基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子（塩素、フッ素、臭素原子等）、シアノ基、オキシエチレン基等のオキシアルキレン基、ポリオキシエチレン基等のポリオキシアルキレン基、（メタ）アクリル基、（メタ）アクリロキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、エポキシ基などの官能基で置換した置換一価炭化水素基、これら非置換又は置換一価炭化水素基において、酸素原子、NH 基、NCH₃ 基、

NC₆H₅基、C₆H₅NH-基、H₂NCH₂CH₂NH-基などが介在した基を挙げることができる。

【0017】

Rの具体例としては、CH₃-、CH₃CH₂-、CH₃CH₂CH₂-などのアルキル基、CH₂=CH-、CH₂=CHCH₂-、CH₂=C(CH₃)-などのアルケニル基、C₆H₅-などのアリール基、ClCH₂-、ClCH₂CH₂CH₂-、CF₃CH₂CH₂-、CNCH₂CH₂-、CH₃-(CH₂CH₂O)_s-CH₂CH₂CH₂-、CH₂(O)CHCH₂OCH₂CH₂CH₂-（但し、CH₂(O)CHCH₂はグリシジル基を示す）、CH₂=CHCOOCH₂-、

【化1】



HSCH₂CH₂CH₂-、NH₂CH₂CH₂CH₂-、NH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂-、NH₂CONHCH₂CH₂CH₂-などが挙げられる。好ましいRとしては、γ-グリシジルオキシプロピル基、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、γ-アミノプロピル基、γ-シアノプロピル基、γ-アクリルオキシプロピル基、γ-メタクリルオキシプロピル基、γ-ウレイドプロピル基などである。

【0018】

Yの加水分解性基としては、-OCH₃、-OCH₂CH₃などのアルコキシ基、-NH₂、-NH-、-N=、-N(CH₃)₂などのアミノ基、-Cl、-ON=C(CH₃)CH₂CH₃などのオキシミノ基、-ON(CH₃)₂などのアミノオキシ基、-OCOCH₃などのカルボキシル基、-OC(CH₃)=CH₂などのアルケニルオキシ基、-CH(CH₃)-COOCH₃、-C(CH₃)₂-COOCH₃などが挙げられる。これらはすべて同一の基であっても異なる基であってもよい。好ましいYとしては、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、イソプロペニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、イミド残基(-NH-)、非置換又は置換のアセトアミド残基、ウレア残基、カーバメート残基、サルファメ

ート残基、水酸基などである。

【0019】

s は 1～3 の整数であり、好ましくは 2 又は 3 であり、より好ましくは 3 である。また、n は 1～4 の整数、好ましくは 3 又は 4 である。

【0020】

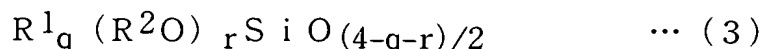
シランカップリング剤の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -シアノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。シランカップリング剤は単独でもよいし、2種類以上を混合してもよい。又はその加水分解縮合物及び／又はその部分加水分解縮合物であってもよい。

【0021】

また、一般式 (2) のシリル化剤の具体例としては、ヘキサメチルジシラザン、ジビニルテトラメチルジシラザン、テトラビニルジメチルジシラザン、オクタメチルトリシラザン等のオルガノシラザン、N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、N, O-ビス(トリメチルシリル)カーバメート、N, O-ビス(トリメチルシリル)サルファメート、N, O-ビス(トリメチルシリル)トリフロロアセトアミド、N, N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア等が挙げられる。

【0022】

また、有機珪素系表面処理剤として、シリコーンレジン(即ち、直鎖状、環状、分岐状又は三次元網状構造の1分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上の(OR²)基(R²は後述するR²と同じ)を含有するオルガノポリシロキサン)を用いることもでき、この場合、下記一般式(3)のものが挙げられる。



(但し、 R^1 は水素原子又は炭素数が1～10の置換もしくは非置換の一価炭化水素基、 R^2 は水素原子又は炭素数が1～6の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、 q 、 r はそれぞれ $0 \leq q \leq 2.5$ 、 $0.01 \leq r \leq 3$ 、 $0.5 \leq q + r \leq 3$ を満足する0又は正数である。)

【0023】

ここで、 R^1 、 R^2 の一価炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基等、 R で例示したもののうち、炭素数が1～10又は1～6のものを挙げることができるが、 R^1 はメチル基、エチル基、ビニル基、フェニル基、 R^2 は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基が好ましく用いられ、 q は $0 \leq q \leq 2$ 、特に $0.3 \leq q < 1.5$ が好ましく、 r は $0.1 \leq r \leq 2$ 、特に $0.3 \leq r < 1.2$ が好ましい。また、 $q + r$ は $0.5 \leq q + r \leq 2.1$ 、特に $0.8 \leq q + r \leq 1.8$ が好ましい。

【0024】

有機珪素系表面処理剤の量は特に限定されないが、母材であるリチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料100重量部に対して0.01～20重量部が好ましい。但し、この量は、使用するシランカップリング剤の種類と母材であるリチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料の比表面積に依存し、使用するシランカップリング剤の分子量が大きいときはより多めに、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料の比表面積が大きいときはより多めに用いることが好ましい。

【0025】

有機珪素系表面処理剤をリチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料に処理する方法は特に限定されないが、例を挙げれば、シランカップリング剤を用いる場合には、シランカップリング剤を予め希薄な水溶液にし、その水溶液にリチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料を添加して混合し、その後、ろ過・乾燥する方法である。この時、シランカップリング剤の加水分解を促進するために、 CH_3COOH 、 NH_3 、テトライソプロポキシチタン、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル酸錫などの加水分解を促進する触媒を適量加えることは任意とされる。また、シランカップリング剤を予め比較的濃い水溶液に調製し、その水溶液をメタノールなどの有機溶媒に添加して処理液を調製し、この処理液にリチウムイオンを

吸蔵、放出し得る材料を添加して混合し、その後、ろ過・乾燥する方法を用いることもできる。

【0026】

本発明における非水電解質二次電池負極材は、上記リチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料を有機珪素系表面処理剤で処理した処理物を含む負極活物質材料の表面を導電性皮膜で被覆したものであり、導電性皮膜は、構成された電池において、分解や変質を起こさない導電性材料であればよく、具体的にはAl, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn等の金属膜や炭素皮膜が挙げられる。この中でも炭素皮膜は被覆処理のし易さ、導電率の高さからより好適に用いられる。

【0027】

この場合、導電性被覆を形成する方法は特に限定せず、めっき法、メカニカルアロイング法、化学蒸着法が挙げられるが、導電性皮膜の均一形成の点で化学蒸着法が優れており、より好適に用いられる。

【0028】

また、導電性被覆処理を施す母材（負極活物質材料）は、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料を有機珪素系表面処理剤で処理した処理物単独でもよいが、更に導電性を高めるために導電材料（例えば黒鉛粉末）とリチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料を有機珪素系表面処理剤で処理した処理物との混合物を用いることもできる。

【0029】

次に、本発明におけるリチウムイオン二次電池負極材の製造方法について説明する。

本発明のリチウムイオン二次電池負極材は、上記リチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料を有機珪素系表面処理剤で処理した処理物を含む負極活物質材料の表面を少なくとも有機物ガス又は蒸気を含む雰囲気下、500～1400℃、より好ましくは700～1300℃の温度域で熱処理することで得る方法が好適に採用される。熱処理温度が500℃より低いと、例えば導電性炭素皮膜が形成されない場合があったり、長時間の熱処理が必要となったりし、効率的ではない。逆に1400℃より高いと、化学蒸着処理により粒子同士が融着、凝集を起こす可

能性があり、凝集面で導電性皮膜が形成されず、リチウムイオン二次電池負極材として用いた場合、サイクル性能が低下するおそれがある。特に珪素を母材として用いた場合には、珪素の融点に近い温度となるため、珪素が熔融し、粒子表面への導電性皮膜の被覆処理が困難となるおそれがある。

【0 0 3 0】

本発明における有機物ガスを発生する原料として用いられる有機物としては、特に非酸性雰囲気下において、上記熱処理温度で熱分解して炭素（黒鉛）を生成し得るものが選択され、例えばメタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、ブタン、ブテン、ペンタン、イソブタン、ヘキサン等の炭化水素の単独もしくは混合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、ジフェニルメタン、ナフタレン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、インデン、クマロン、ピリジン、アントラセン、フェナントレン等の1環乃至3環の芳香族炭化水素もしくはこれらの混合物が挙げられる。また、タール蒸留工程で得られるガス軽油、クレオソート油、アントラセン油、ナフサ分解タール油も単独もしくは混合物として用いることができる。

【0 0 3 1】

これらリチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料と有機物ガスとの熱処理は、非酸化性雰囲気において、加熱機構を有する反応装置を用いればよく、特に限定されず、連続法、回分法での処理が可能で、具体的には流動層反応炉、回転炉、堅型移動層反応炉、トンネル炉、バッチ炉等をその目的に応じ適宜選択することができる。

【0 0 3 2】

また、化学蒸着処理を行う原料については、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料を有機珪素系表面処理剤で処理した処理物単独、若しくはリチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料を有機珪素系表面処理剤で処理した処理物に黒鉛を添加した混合物が挙げられる。ここで、黒鉛を添加する理由は、より導電性を向上させるためである。

【0 0 3 3】

本発明の被覆炭素量は、母材（即ち、前記したリチウムイオンを吸蔵、放出し

得る材料を有機珪素系表面処理剤で処理した処理物単独或いは該処理物と前記導電材料との混合物からなる負極活物質材料全体) に対して 5 ~ 70 重量%、特に 10 ~ 50 重量% が好ましい。被覆炭素量が 5 重量% 未満では、導電性向上に著しい効果は見られず、リチウムイオン二次電池負極材として用いた場合にサイクル性が十分でない場合があり、逆に 70 重量% を超えると、炭素の割合が多くなりすぎ、リチウムイオン二次電池負極材として用いた場合に負極容量が低下するおそれがある。

【0034】

本発明で得られた非水電解質二次電池負極材を用いて、リチウムイオン二次電池を製造することができる。

【0035】

この場合、得られたリチウムイオン二次電池は、上記負極材を用いる点に特徴を有し、その他の正極、負極、電解質、セパレータなどの材料及び電池形状などは限定されない。例えば、正極活物質としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_6 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 などの遷移金属の酸化物及びカルコゲン化合物などが用いられる。電解質としては、例えば、過塩素酸リチウムなどのリチウム塩を含む非水溶液が用いられ、非水溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフランなどの単体又は 2 種類以上を組み合わせて用いられる。また、それ以外の種々の非水系電解質や固体電解質も使用できる。

【0036】

なお、上記リチウムイオン二次電池負極材を用いて負極を作製する場合、リチウムイオン二次電池負極材に黒鉛等の導電剤を添加することができる。この場合においても導電剤の種類は特に限定されず、構成された電池において、分解や変質を起こさない電子伝導性の材料であればよく、具体的には Al 、 Ti 、 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ag 、 Sn 、 Si 等の金属粉末や金属繊維、又は天然黒鉛、人造黒鉛、各種のコークス粉末、メソフェーズ炭素、気相成長炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、PAN 系炭素繊維、各種の樹脂焼成体等の黒鉛を用いることができる。

【0037】

【実施例】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、下記例で%は重量%を示す。

【0038】

[実施例1]

まず、シランカップリング剤としてビニルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、商品名；KBM1003）100重量部をメタノール溶液100重量部に溶解し、50%メタノール溶液を調製し、更にこの50%メタノール溶液200重量部を純水100重量部に溶解した水溶液を調製した。次にこの水溶液100重量部をメタノール100重量部に溶解した処理液を調製した。この処理液100重量部に平均粒子径 $=3.5\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $=4\text{m}^2/\text{g}$ のセラミックスグレード用金属珪素粉末を100重量部添加し、1時間機械的攪拌を行い、十分に混合した。その後、このスラリーをろ過・乾燥し、シランカップリング剤で処理された金属珪素粉末を得た。次にこの金属珪素粉末をロータリーキルンを用いて、 Ar/CH_4 ガス雰囲気中、 1200°C で化学蒸着処理を行い、非水電解質二次電池負極材を製造した。得られた黒色粉末は、平均粒子径 $=4.2\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $=15.2\text{m}^2/\text{g}$ 、黒鉛被覆量 $=22\%$ の導電性粉末であった。

【0039】

○電池評価

次に以下の方法で、得られた導電性粉末を負極活物質として用いて電池評価を行った。

まず、得られた導電性粉末に人造黒鉛（平均粒子径 $5\mu\text{m}$ ）を炭素の割合が40%となるように加え、混合物を製造した。この混合物にポリフッ化ビニリデンを10%加え、更にN-メチルピロリドンを加え、スラリーとし、このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、 120°C で1時間乾燥後、ローラープレスにより電極を加圧成形し、最終的には $20\text{mm}\phi$ に打ち抜き負極とした。

ここで、得られた負極の充放電特性を評価するために、対極にリチウム箔を使

用し、非水電解質として六フッ化リンリチウムをエチレンカーボネートと 1, 2-ジメトキシエタンの 1/1 (体積比) 混合液に 1 モル/L の濃度で溶解させた非水電解質溶液を用い、セパレーターに厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔質フィルムを用いた評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

作製したリチウムイオン二次電池は、一晩室温で放置した後、二次電池充放電試験装置 ((株) ナガノ製) を用い、テストセルの電圧が 0 V に達するまで 1 mA の定電流で充電を行い、0 V に達した後は、セル電圧を 0 V に保つように電流を減少させて充電を行った。そして、電流値が $20\text{ }\mu\text{A}$ を下回った時点で充電を終了した。放電は 1 mA の定電流で行い、セル電圧が 1.8 V を上回った時点で放電を終了し、放電容量を求めた。

【0040】

以上の充放電試験を繰り返し、評価用リチウムイオン二次電池の 50 サイクル後の充放電試験を行った。その結果、初回充電容量; 1386 mA h/g 、初回放電容量; 1275 mA h/g 、初回充放電効率; 90%、50 サイクル目の放電容量; 1020 mA h/g 、50 サイクル後のサイクル保持率; 80% の高容量であり、かつ初回充放電効率及びサイクル性に優れたリチウムイオン二次電池であることが確認された。

【0041】

[実施例 2]

母材として、平均粒子径 = $1.1\text{ }\mu\text{m}$ 、BET 比表面積 = $10.3\text{ m}^2/\text{g}$ の一般式 SiO_x ($x = 1.02$) で示される酸化珪素粉末を用いた他は実施例 1 と同様な方法で非水電解質二次電池負極材を製造した。得られた非水電解質二次電池負極材は、平均粒子径 = $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 、BET 比表面積 = $20.3\text{ m}^2/\text{g}$ 、黒鉛被覆量 = 24% の導電性粉末であった。

この導電性粉末を用いて実施例 1 と同じ方法で試験用電池を作成し、同様な電池評価を行った結果、初回充放電容量; 975 mA h/g 、初回放電容量; 780 mA h/g 、初回充放電効率; 80%、50 サイクル目の放電容量; 773 mA h/g 、50 サイクル後のサイクル保持率; 99% で、実施例 1 に比べ、容量は劣るもののサイクル性の優れたリチウムイオン二次電池であった。

【0042】

[実施例3]

シランカップリング剤として、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、商品名；KBM503）を用いた他は実施例1と同様な方法で非水電解質二次電池負極材を製造した。得られた非水電解質二次電池負極材は、平均粒子径＝ $4.4\mu\text{m}$ 、BET比表面積＝ $14.3\text{m}^2/\text{g}$ 、黒鉛被覆量＝27%の導電性粉末であった。

この導電性粉末を用いて実施例1と同じ方法で試験用電池を作成し、同様な電池評価を行った結果、初回充放電容量； 1312mAh/g 、初回放電容量； 1194mAh/g 、初回充放電効率；91%、50サイクル目の放電容量； 1015mAh/g 、50サイクル後のサイクル保持率；85%の高容量、高サイクル性のリチウムイオン二次電池であった。

【0043】

[実施例4]

表面処理剤として、ヘキサメチルジシラザンの5%ヘキサン溶液を用いた他は実施例1と同様な方法で非水電解質二次電池負極材を製造した。得られた非水電解質二次電池負極材は、平均粒子径＝ $3.7\mu\text{m}$ 、BET比表面積＝ $14.8\text{m}^2/\text{g}$ 、黒鉛被覆量＝23%の導電性粉末であった。

この導電性粉末を用いて実施例1と同じ方法で試験用電池を作成し、同様な電池評価を行った結果、初回充放電容量； 1371mAh/g 、初回放電容量； 1233mAh/g 、初回充放電効率；90%、50サイクル目の放電容量； 962mAh/g 、50サイクル後のサイクル保持率；78%の高容量、高サイクル性のリチウムイオン二次電池であった。

【0044】

[比較例1]

シランカップリング剤での処理を行わない他は実施例1と同様な方法で非水電解質二次電池負極材を製造した。得られた非水電解質二次電池負極材は、平均粒子径＝ $4.8\mu\text{m}$ 、BET比表面積＝ $18.1\text{m}^2/\text{g}$ 、黒鉛被覆量＝21%の導電性粉末であった。

この導電性粉末を用いて実施例 1 と同じ方法で試験用電池を作成し、同様な電池評価を行った結果、初回充放電容量；1 6 8 7 m A h / g、初回放電容量；1 5 5 2 m A h / g、初回充放電効率；9 2 %、5 0 サイクル目の放電容量；7 7 5 m A h / g、5 0 サイクル後のサイクル保持率；5 0 %の実施例 1 に比べ、サイクル性に劣るリチウムイオン二次電池であった。

【 0 0 4 5 】

[比較例 2]

シランカップリング剤での処理を行わない他は実施例 2 と同様な方法で非水電解質二次電池負極材を製造した。得られた非水電解質二次電池負極材は、平均粒子径 = 1 . 2 μ m、B E T 比表面積 = 2 3 . 1 m² / g、黒鉛被覆量 = 2 3 %の導電性粉末であった。

この導電性粉末を用いて実施例 1 と同じ方法で試験用電池を作成し、同様な電池評価を行った結果、初回充放電容量；1 1 8 2 m A h / g、初回放電容量；8 5 1 m A h / g、初回充放電効率；7 2 %、5 0 サイクル目の放電容量；8 3 2 m A h / g、5 0 サイクル後のサイクル保持率；9 8 %の実施例 2 に比べ、初回充放電効率、サイクル性に劣るリチウムイオン二次電池であった。

【 0 0 4 6 】

【発明の効果】

本発明で得られた非水電解質二次電池負極材をリチウムイオン二次電池負極材として用いることで、高容量でかつサイクル性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。また、その製造方法についても簡便であり、工業的規模の生産にも十分耐え得るものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵、放出し得る材料を有機珪素系表面処理剤で処理した処理物を含む負極活物質材料の表面を導電性皮膜で被覆したことを特徴とする非水電解質二次電池負極材。

【効果】 本発明で得られた非水電解質二次電池負極材をリチウムイオン二次電池負極材として用いることで、高容量でかつサイクル性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。また、その製造方法についても簡便であり、工業的規模の生産にも十分耐え得るものである。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 4 2 6 2 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 1 1 日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社